

DEUTSCHES REICH

Bur. Ind. Eigend.

29 JUNI 1943



AUSGEGEBEN AM

6. MAI 1943

 REICHSPATENTAMT  
 PATENTSCHRIFT

Nr 735 096

KLASSE 120 GRUPPE 23 01

I 68390 IVd/I20

Die Erfindernennung unterbleibt auf Antrag.

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Herstellung von Sulfonsäuren

Patentiert im Deutschen Reich vom 10. Dezember 1940 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 1. April 1943

Es wurde gefunden, daß man durch gleichzeitige Einwirkung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff auf gesättigte, nichtaromatische Kohlenwasserstoffe unter Belichtung mit photoaktiven Strahlen die den angewandten Kohlenwasserstoffen entsprechenden Sulfonsäuren erhält, wobei man gegebenenfalls die einmal durch Bestrahlung eingeleitete Umsetzung ohne weitere Belichtung fortführen kann.

Als Ausgangsstoffe für das vorliegende Verfahren kommen neben den einzelnen reinen Kohlenwasserstoffen der aliphatischen und cycloaliphatischen Reihe, wie Propan, n-Butan, Isobutan, n-Hexan, n-Heptan, 3-Methylheptan, n-Hexadekan, Cyclohexan, Methylcyclohexan usw., auch die technisch leicht zugänglichen Gemische solcher Kohlenwasserstoffe in Frage, wie sie in Erdölfraktionen oder in synthetischen, durch Hydrierung von Kohle oder durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff nach bekannten Verfahren erhaltenen Erzeugnissen vorliegen. Zweckmäßig verwendet man für das vorliegende Verfahren Kohlenwasserstoffe, die möglichst frei von Olefinen und Aromaten sind, da diese Stoffgruppen bereits in sehr geringen Mengen die Umsetzung hemmen können. Man wird also technische Kohlenwasserstoffe zweckmäßig einer entsprechenden Reinigung unterwerfen.

Die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff unter Belichtung führt man so durch, daß man für eine möglichst homogene Mischung der Gase mit den Kohlenwasserstoffen sorgt. Bei der Verwendung von flüssigen Kohlenwasserstoffen bzw. Lösungen von gasförmigen, flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen in geeigneten Lösungsmitteln, die mit den angewandten Kohlenwasserstoffen vollständig oder beschränkt mischbar sein können, führt man durch bekannte Maßnahmen, wie z. B. Einläsen, eine feine Verteilung der Reaktionsgase herbei. Das Verhältnis von Schwefeldioxyd zu Sauerstoff ist nicht an die molaren Mengen gebunden, zweckmäßig hat sich ein Überschuß an Schwefeldioxyd erwiesen. An Stelle von Sauerstoff kann man auch Luft verwenden, jedoch verläuft hier die Umsetzung bei gewöhnlichem Druck entsprechend dem niedrigeren Partialdruck des Schwefeldioxyds im Gasgemisch langsamer. Man kann aber auch bei erhöhtem Druck arbeiten; das gilt auch für die Verwendung von reinem Sauerstoff.

Die Umsetzung wird durch photoaktives Licht in Gang gebracht, wobei in manchen Fällen die durch Bestrahlung einmal eingeleitete Umsetzung ohne Belichtung im Dunkeln weiterläuft. Als Lichtquellen kommen

zweckmäßig hochkerzige Glühlampen oder Quecksilberquarzlampen in Frage. In technischen Apparaturen ordnet man die Lichtquellen vor entsprechend durchlässigen Fenstern in den Reaktionsgefäßen oder als Tauchlampen zentral oder radial in den Reaktionsräumen an. Die bei der exothermen Umsetzung entstehende Wärme führt man vorteilhaft durch Kühlung ab, da sonst die Reaktionstemperatur zu stark ansteigen würde. Die Umsetzungsgeschwindigkeit ist in der Regel bei verzweigten Kohlenwasserstoffen kleiner als bei unverzweigten.

Die bei dem vorliegenden Verfahren entstehenden Sulfonsäuren scheiden sich bei Verwendung von niederen Kohlenwasserstoffen zum größten Teil als Öle ab und können durch Trennung in Scheidegefäßen in roher Form gewonnen werden. Bei Verwendung von höheren Kohlenwasserstoffen bleiben die Sulfonsäuren zum Teil in diesen gelöst; sie können dann durch Extraktion mit in Kohlenwasserstoffen unlöslichen Lösungsmitteln, wie z. B. Wasser oder Methylalkohol, abgetrennt werden. Durch Einengen der Extrakte erhält man die Sulfonsäuren in konzentrierter Form. Durch Neutralisation z. B. mit Alkalien und gegebenenfalls Abtrennung der nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe nach bekannten Verfahren erhält man Salze. Im allgemeinen entstehen vorwiegend Salze von Monosulfonsäuren im Gemisch mit Salzen von Disulfonsäuren und Alkalisulfaten.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Stoffe finden technisch vielseitig Verwendung, die höhermolekularen besonders als kapillaraktive Mittel.

Gegenüber dem bekannten Verfahren, Kohlenwasserstoffe mit Schwefeldioxyd und Chlor gegebenenfalls unter Belichtung zu Schwefel, Sauerstoff und Chlor enthaltenden Verbindungen, im wesentlichen Sulfochloriden, umzusetzen, bietet das vorliegende Verfahren den Vorteil, daß man unmittelbar zu den freien Sulfonsäuren gelangt und daß man ohne stark korrodierend wirkende Stoffe, wie Chlor und Chlorwasserstoff, arbeiten kann.

#### Beispiele

1. In einer schmalen, hohen, zylindrischen Apparatur aus Jenaer Glas, die im unteren Teil mit einer Glasfritte zur Einleitung von Gasen und im oberen Teil mit einer eingebauten Kühlschlange versehen und mit einem Rückflußkühler verbunden ist, werden 600 Gewichtsteile Cyclohexan mit einem Gasgemisch behandelt, das auf 2 Mol Schwefeldioxyd 1 Mol Sauerstoff enthält. Das Reaktionsgefäß wird mit einer Quecksilberquarzlampe bestrahlt und die Innentemperatur durch Kühlung auf 15 bis 25° gehalten. Nach kurzer Zeit trübt sich der Inhalt der Apparatur, und bald darauf beginnt sich am Boden ein Öl abzusetzen, das sich rasch vermehrt. Man kann das abgeschiedene Öl fortlaufend entfernen und dafür frisches Cyclohexan nachfüllen, ohne daß die einmal in Gang befindliche Umsetzung dadurch gestört wird. Bei stündlichem Einleiten von 21 l Gasgemisch erhält man je Stunde etwa 65 g Öl, was einer Ausnutzung der angewandten Gase von 80 bis 90 % entspricht.

Das abgeschiedene Öl enthält in der Hauptsache Cyclohexansulfonsäure und etwas Schwefelsäure; an feuchter Luft kristallisiert daraus ein Hydrat der Cyclohexansulfonsäure, das durch Absaugen in reiner Form gewonnen werden kann. Zur Aufarbeitung trägt man das Öl zweckmäßig in Wasser ein, entfernt durch Einblasen von Dampf Cyclohexan, Schwefeldioxyd und flüchtige Zersetzungsprodukte und neutralisiert dann mit Natronlauge. Dampft man die Lösung zur Trockne, so erhält man ein Pulver, das etwa 90 % cyclohexansulfonsaures Natrium neben 10 % Natriumsulfat enthält. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man das cyclohexansulfonsaure Natrium in glänzenden Blättchen.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man, wenn man die Umsetzungen in Uviolglas- oder Quarzapparaturen durchführt. Hier kommt die Umsetzung, wenn auch langsamer, schon durch Bestrahlung mit einer hochkerzigen Glühlampe in Gang. Man kann die Herstellung der Cyclohexansulfonsäure aus Cyclohexan, Schwefeldioxyd und Sauerstoff auch so durchführen, daß man die Umsetzung, wie oben beschrieben, durch Bestrahlung in Gang bringt und nach beginnender Ölabscheidung die Lichtquelle ausschaltet. Die Umsetzung läuft ohne Störung im Dunkeln weiter, wobei man praktisch die gleichen Ausbeuten wie bei dauerndem Bestrahlen erhält.

2. Ersetzt man im Beispiel 1 das Cyclohexan durch n-Heptan, so ist das äußere Bild der Umsetzung das gleiche; auch hier läuft die einmal eingeleitete Umsetzung im Dunkeln glatt weiter. Durch Eintragen in Wasser und Behandlung mit Dampf erhält man eine Lösung, die nach der Neutralisation mit Natronlauge und Eindampfen ein halbfestes Erzeugnis ergibt, das aus einem Gemisch von etwa 87 bis 90 % Natriumsalzen von hauptsächlich Heptanmono- und etwas Disulfonsäuren mit 13 bis 10 % Natriumsulfat besteht.

3. Ersetzt man im Beispiel 1 das Cyclohexan durch Methylcyclohexan, so erhält man nach der Umarbeitung auf die Natriumsalze ein halbfestes Erzeugnis, in dem eine Mischung

von etwa 75 bis 80 % der Natriumsalze von Methylcyclohexanmonosulfonsäuren neben etwas Disulfonsäuren mit 25 bis 20 % Natriumsulfat vorliegt.

4. In einem Apparat ähnlich dem in Beispiel 1 beschriebenen, der mit 800 Gewichtsteilen Tetrachlorkohlenstoff gefüllt ist, leitet man stündlich ein Gasgemisch von 20 l n-Butan, 10 l Schwefeldioxyd und 5 l Sauerstoff ein und belichtet mit einer Quecksilberdampfquarzlampe. Nach kurzer Zeit trübt sich der Tetrachlorkohlenstoff und scheidet ein farbloses Öl ab, das spezifisch leichter als das Lösungsmittel ist. Man erhält je Stunde etwa 16 Gewichtsteile Öl.

Die obere Ölschicht wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet und liefert ein Gemisch von etwa 87 % Natriumsalzen der n-Butansulfonsäuren und 13 % Natriumsulfat.

Verwendet man statt n-Butans Isobutan, so verläuft die Reaktion etwas langsamer, das anfallende Öl erstarrt an feuchter Luft zu dem kristallinen Hydrat einer Isobutansulfonsäure. Nach der Aufarbeitung erhält man ein Gemisch von etwa 77 % isobutansulfonsaurem Natrium und 23 % Natriumsulfat.

Verwendet man an Stelle von n-Butan Propan, so gelangt man zu ähnlichen Ergebnissen, die Umsetzung verläuft hier nur langsamer als beim Butan. Statt Tetrachlorkohlenstoffes kann man auch andere geeignete Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, mit gleichem Erfolg anwenden.

5. Ersetzt man im Beispiel 1 das Cyclohexan durch 3-Methylheptan, so sind die

äußeren Erscheinungen der Umsetzung, die nur wesentlich langsamer verläuft, ganz ähnliche. Nach der Aufarbeitung erhält man ein Salzgemisch von etwa 86 bis 88 % Natriumsalzen von 3-Methylheptansulfonsäuren mit 14 bis 12 % Natriumsulfat.

6. Ersetzt man im Beispiel 1 das Cyclohexan durch ein Gemisch, das durch Hydrierung einer von 220 bis 320° siedenden Fraktion des durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff erhältlichen Kohlenwasserstoffgemisches gewonnen wird, und behandelt unter Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe mit einem Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff, so beobachtet man eine rasch zunehmende Gelbfärbung des Kohlenwasserstoffgemisches bei gleichzeitiger Ölabscheidung. Durch Extraktion mit wäßrigem Methylalkohol gewinnt man eine Lösung, die nach Entfernung des Schwefeldioxyds und der angewandten Lösungsmittel neutralisiert und zur Trockne gedampft wird. Man erhält so ein Gemisch von Natriumsalzen der Sulfonsäuren der angewandten Kohlenwasserstoffe mit Natriumsulfat.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Sulfonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man auf gesättigte, nichtaromatische Kohlenwasserstoffe gleichzeitig Schwefeldioxyd und Sauerstoff unter Belichtung mit photoaktiven Strahlen einwirken läßt und gegebenenfalls die durch Bestrahlung eingeleitete Umsetzung im Dunkeln weiterführt.